



ZFW

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

APPLICANT: KIM, Il; LEE, Sang Hyun; AN, Jun Tai

SERIAL NO.: 10/828,800

FILED: April 22, 2004

TITLE: POLYETHERPOLYOL HAVING STEREOREGULARITY AND METHOD OF
PREPARING THE SAME

TRANSMITTAL OF CERTIFIED COPY OF FOREIGN PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
P. O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Attached please find the Foreign Priority Document, Korean Patent Application No. 2004-7102 filed on 3 February 2004.

Respectfully submitted,


John S. Egbert
Reg. No. 30,627
Harrison & Egbert
412 Main Street, 7th Floor
Houston, Texas 77002
(713)224-8080
(713)223-4873 (Fax)

CERTIFICATE OF MAILING UNDER 37 CFR 1.8(a)

I hereby certify that the attached CERTIFIED COPY OF FOREIGN PRIORITY DOCUMENT is being deposited with the United States Postal Service with sufficient postage as first class mail in an envelope addressed to:

Commissioner for Patents
P. O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

on JUN 08 2004, 2004.

JUN 08 2004
Date


John S. Egbert

출원사실증명원

CERTIFICATE OF APPLICATION

출원인 Applicant	성명 Name	에스케이씨 주식회사 SKC CO., LTD.	주민번호 Residence No	130111-0001585
	주소	경기 수원시 장안구 정자1동 633번지	전화번호	031-250-7114
대리인 Agent	성명 Name	송재근	대리인 코드 Agent Code	9-1998-000284-4
	주소	서울 강남구 역삼동 642-6성지하이츠III 오피스텔 503호		
출원번호 Application Number	특허-2004-0007102 PATENT-2004-0007102	출원일자 Filing Date	2004년 02월 03일 FEB 03, 2004	
발명(고안)의 명칭, 의장을 표현할 물품. 상품(서비스업)류 구분 Title of Invention, Product(s) Embodied in Design, or Classification of Mark	광학 입체 규칙성을 갖는 폴리에테르폴리올 및 그의 제조방법 Stereochemistry Polyetherpolyol and ManufacturingMethod of the same			
용도 Purpose	제출용 For Submission			

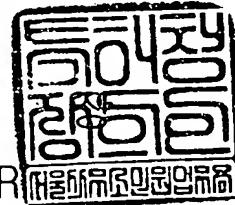
위 사실을 증명함.

This is to certify that the above applicant has filed as stated in this
certificate at the Korean Intellectual Property Office

2004년 05월 27일

특허청

COMMISSIONER





919980002844



10111010000000000000



0000389000

방 식 심 사 란	당 당	심 사 관

【서류명】 특허출원서

【권리구분】 특허

【수신처】 특허청장

【제출일자】 2004.02.03

【발명의 국문명칭】 광학 입체 규칙성을 갖는 폴리에테르폴리올 및 그의
제조방법【발명의 영문명칭】 Stereochemistry Polyetherpolyol and Manufacturing
Method of the same

【출원인】

【명칭】 에스케이씨 주식회사

【출원인코드】 1-1998-109398-0

【대리인】

【성명】 송재근

【대리인코드】 9-1998-000284-4

【포괄위임등록번호】 2003-042444-2

【발명자】

【성명의 국문표기】 김일

【성명의 영문표기】 KIM, il

【주민등록번호】 590304-1024610

【우편번호】 609-322

【주소】 부산광역시 금정구 부곡2동 대우아파트 103-1305호

【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 이상현

【성명의 영문표기】 LEE, Sang Hyun

【주민등록번호】 680513-1110810

【우편번호】 681-250

【주소】 울산광역시 중구 우정동 선경아파트 213동 1501호

【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 안준태

【성명의 영문표기】 AN,Jun Tai

【주민등록번호】 740119-1906413

【우편번호】 681-751

【주소】 울산광역시 중구 우정동 선경2차 201동 104호

【국적】 KR

【심사청구】 청구

【취지】 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사
를 청구합니다.

대리인

송재근 (인)

【수수료】

【기본출원료】	20	면	39,000	원
【가산출원료】	5	면	17,000	원
【우선권주장료】	0	건	0	원
【심사청구료】	7	항	333,000	원
【합계】			389,000	원

【요약서】

【요약】

본 발명은 폴리우레탄 제조용 폴리에테르폴리올에 있어서, 폴리에테르폴리올을 구성하는 탄소의 광학적 입체규칙성(Stereochemistry)이 3가 교대배열 (Syndiotactic triad) 특성을 갖는 폴리에테르폴리올과 이 폴리올을 제조하는 방법에 관한 것이다.

본 발명의 광학적 입체규칙성을 갖는 폴리에테르폴리올로 폴리우레탄을 제조하면 입체 불규칙 구조를 갖는 폴리에테르폴리올로 제조된 것에 비하여 폴리우레탄의 물리적 특성이 우수한 이점이 있다.

【대표도】

도 1

【색인어】

폴리에테르폴리올, 광학적 입체규칙성, 복금속 시안계촉매, 결정성

【명세서】

【발명의 명칭】

광학 입체 규칙성을 갖는 폴리에테르폴리올 및 그의 제조방법

{Stereochemistry Polyetherpolyol and Manufacturing Method of the same}

【도면의 간단한 설명】

<1> 도1은 72, 73 ppm에서 메틸렌 탄소가 2개의 피크를 나타내는 C-NMR그래프이다.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<2> 본 발명은 광학적 입체 규칙성(Stereochemistry)을 갖는 폴리에테르폴리올과 그의 제조방법에 관한 것이다. 폴리올은 이소시아네이트와 함께 폴리우레탄의 원료로 사용되는데, 폴리 에테르 폴리올에 있어서 에테르 구조의 2개의 산소결합사이에 있는 탄소는 메틴(methine), 메틸렌(methylene) 또는 메틸(methyl)형태로 존재하며 메틴탄소는 손대칭성 키랄(chiral)구조를 갖는다.

<3> 일반적으로 염기성 촉매를 사용하여 제조된 폴리올은 어택틱(atactic : 입체 불규칙성)구조이며, 어택틱구조를 갖는 폴리올로 제조된 폴리우레탄은 입체 규칙성을 갖는 폴리올로 제조된 폴리우레탄에 비하여 탄성, 인장강도, 연신율 등의 물성을

이 떨어지는 것으로 알려져 있다.

<4> 본 발명은 폴리올을 구성하는 탄소의 공간적 배열이 광학적 입체 규칙성을 갖고 있어 폴리우레탄 제조시 폴리우레탄수지가 인장강도, 연신율, 탄성 등에서 우수한 기계적 특성을 나타낼 수 있는 폴리에테르폴리올과 이를 제조하는 방법에 관한 것이다.

<5> 폴리올 제조에 사용되는 스타터(starter)로는 프로필렌 글리콜, 에틸렌 글리콜, 글리세린, 메틸 글루코사이드(Methyl Glucoside), 글루코스(Glucose), 트리메틸올 프로판(Trimethylol propane), 펜타에리스리톨(Pentaerythritol), 에틸렌 디아민, 툴루엔디아민, 슈가(sugar), 솔비톨 등의 다가의 수산기를 가지는 물질 등이 있다. 또한 폴리머의 단량체로서는 산화에틸렌, 산화프로필렌, 산화부티렌등의 에폭시기를 가지는 화합물(에폭시 화합물)등이 있으며, 촉매로는 수산화나트륨, 수산화 칼륨, 산화세슘, 트리메틸 아민, 트리에틸아민등 등의 염기성 촉매와 AlCl_3 , ZnCl_2 , FeCl_3 , BF_3 , BCl_3 , BeCl_2 , FeBr_3 , SnCl_4 , TiCl_4 , ZrCl_4 , ZnCl_2 등 금속촉매등이 있다. 또한 $\text{Al}(\text{OR})_3$, $\text{Mg}(\text{OR})_2$, $\text{Zn}(\text{OR})_2$ 등의 유기금속 촉매등으로 에폭사이드 중합 반응(에폭시기의 개환 반응)을 하기도 한다. 여기에서 R은 알킬기를 나타낸다.

<6> 염기성 촉매로 제조된 폴리올은 에폭사이드 중합시 부반응에 의해 불포화 폴리올이 생성되며, 분자량이 6000 이상인 폴리올의 생산이 어려워 고탄성등의 폴리우레탄 제조에 사용할 수 없는 단점이 있고, 아민 베이스(Base) 염기성 촉매는 촉매 제거의 어려움과 잔존되는 아민 촉매가 나쁜 냄새를 발생시키는 단점이 있으나

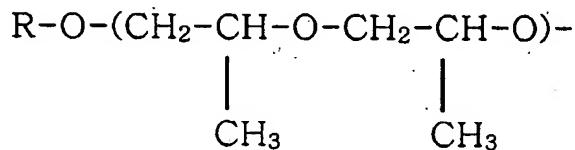
경질 우레탄용으로 일부 사용되기도 한다. 또한 AlCl_3 , ZnCl_2 , FeCl_2 , BF_3 등 금속 촉매를 사용해서 폴리올을 제조시에는 염기성 촉매로 인한 모노올(monol)의 부반응이 적어 분자량이 큰 고분자 폴리올을 제조할 수 있으나 금속 촉매에 대한 산화프로필렌의 반응성이 낮아 촉매 사용량이 많고 고체 촉매는 취급이 어렵다는 단점이 있다.

<7> 에폭사이드 중합반응의 부반응으로 생기는 불포화 폴리올의 농도를 낮추기 위해 염기성 촉매 대신 CsOH 촉매나 복금속 시안계 촉매를 사용하기도 한다. CsOH 촉매는 기존의 촉매보다 불포화도를 50% 정도 감소시킬 수 있고, 복금속시안계 촉매는 모노올의 부반응을 최소화하여 모노올 함량을 0.01 meq/g 이하의 고순도 폴리올 및 분자량이 큰 폴리에테르(polyether), 폴리에스테르(polyester)와 폴리에테르에스테르 폴리올 등의 많은 고분자 제품을 만들 수 있다. 복금속 시안계 촉매는 일반적으로 $M_a[M'(CN)_6]_b L_c$ 로 구조를 가진다. 복금속 시안계 촉매는 금속염, 시안계 금속염 및 치물화제를 혼합 반응시켜 제조한다. 상기 복금속 시안계 촉매에서 M은 Zn(II) , Fe(II) , Ni(II) , Mn(II) , Co(II) , Sn(II) , Pb(II) , Fe(III) , Mo(IV) , Mo(VI) , Al(II) , V(V) , V(IV) , Sr(II) , W(IV) , W(VI) , Cu(II) , Cr(III) 등이 있다. 금속염은 $M(X)n$ 의 일반식을 갖는데 X는 할로겐화물, 수산화물, 황산염(sulfate), 탄산염(carbonate), 시안염(cyanide), 옥살산염(oxalate), 티오시안염(thiocyanate), 이소시안염(isocyanate), 이소티오시안염(isothiocyanate), 카르복시산염(carboxylate), 질산염(nitrate) 중에서 선택

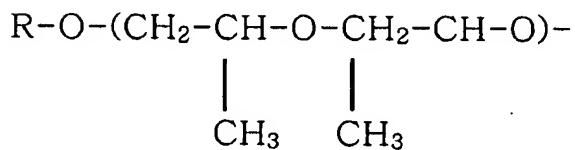
되는 음이온이다. n 값은 1~3이고 M의 원자가를 만족시킨다. 금속염으로는 염화아연, 브롬화아연, 아세트산아연, 아세톤일아세트산아연(zinc acetonylacetone), 벤조산아연, 질산아연, 브롬화철(II), 염화코발트(II), 티오시안산코발트(II), 포름산니켈(II), 질산니켈(II) 등과 같은 화합물이 있다. 금속 시안염(M')은 일반적으로 $(Y)aM'C(N)b(A)c$ 의 구조식을 가진다. M'는 Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III), Cr(II), Cr(III), Mn(II), Mn(III), Ir(III), Ni(II), Rh(III), Ru(II), V(V), V(IV), 등에서 선택한다. Y는 알카리 금속 이온이나 알칼린(alkaline) 금속 이온이다. A는 할로겐화물, 수산화물, 황산염, 탄산염, 시안염, 옥살산염, 티오시안염, 이소시안염, 이소티오시안염, 카르복시산염, 질산염 등에서 택하는 이온이다. a와 b는 1보다 큰 정수이다. a, b, c의 합계는 M, M'금속의 전자가 값과 같다. 시안염으로는 포타시움 혼사코발테이트(potassium hexacyanocobaltate(III)), 포타시움 혼사시아노페레이트(potassium hexacyanoferrate(II)), 포타시움 혼사시아노페레이트(potassium hexacyanoferrate(III)), 칼슘 혼사시아노 코발테이트(calcium hexacynocobaltate(II)), 리튬 혼사시아노페레이트(lithium hexacyanoferrate(II)) 등이 있다. 착물화제(L)는 USP. No.4,477,589, 3,821,505, 5,158,922에서는 유기 착물화제로 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르를 착물화제로 사용해서 0.1~0.5 kg-P0/g-Co/min 정도의 에폭사이드 반응성을 가진 촉매를 제조하였고, USP No.5,158,922에서는 알코올, 알데히드, 케톤, 에테르, 에스테르, 아미드, 요소, 니트릴등을 사용하였고, USP. No.5,780,584는 tert-부틸 알콜을 착물화제로 사용하여 불포화도 폴리올 농도를 0.01 meq/g이하의 폴리올을 제조하였다. USP.

No.5,482,908나 USP. No.5,789,626등에서는 폴리에테르를 사용하여 촉매를 제조하였다. 그러나 이들 촉매를 사용하여 산화프로필렌과 같은 에폭사이드를 중합할 때 촉매가 활성화되는 시간이 2시가에서 4시간 정도로 매우 길며 고가의 원부재료를 사용해서 용제를 제거하는등의 복잡한 조건을 제조시 경제성과 생산성등의 단점이 있다.

<8> 산화플로필렌을 에폭사이드 개환반응으로 만든 폴리에테르 폴리올 구조는 촉매의 종류 및 용제등 반응조건에 따라 다음과 같은 구조를 갖는다.

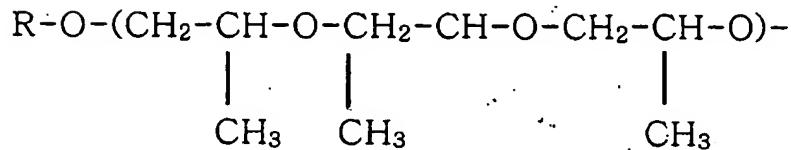


<9> 인 Head-to-Tail 구조,



<10>

<11> 인 Head-to-Head 구조,



<12>

<13>

인 Random 구조를 갖는다.

<14>

상업적으로 염기성 촉매로 만든 폴리올은 수미 맞춤결합구조(Head-to-tail)가 90%이상이고 머리맞춤구조(Head-to-Head)와 꼬리맞춤구조(tail-to-tail)가 각각 약 5% 정도이다. 폴리올에 산화프로필렌 폴리머 결합중 Head-to-tail이 90% 이상으로 존재하기 때문에 말단의 -OH 기는 일차 알코올과 이차 알코올 비율이 1/9 이상으로 존재하기 때문에 폴리우레탄 반응에서 반응성이 늦어 고반응성이 요구되는 자동차 시트와 같은 폴리우레탄 분야에서는 산화에틸렌을 폴리올 말단에 부가하기도 한다.

<15>

프로필렌 옥사이드로 만든 폴리올의 키랄(Chiral) 탄소는 두개의 광학적 구조를 가진다. 이러한 키랄 탄소에 의해 폴리올은 아이소택틱, 신디오택틱 구조를 가진다. 광학적 입체규칙성을 갖는 폴리올은 광학적 성질을 가질 뿐만 아니라 폴리머 형태(Morphology)가 결정(Crystalline)성을 가지게 되어 폴리우레탄 제조시 폴리우레탄의 물성을 향상시킨다. 산화프로필렌을 사용해서 만든 폴리올은 두개의 산소결합사이에 3개의 탄소 있는데 각각의 탄소는 -CH=인 메틴(Methine), -CH₂-인 메틸렌(Methylene), -CH₃ 인 메틸(Methyl)구조를 가진다. 이를 탄소는 C-NMR에서 메틸렌 탄소는 72.4 ~ 73.0 ppm에서, 메틸 탄소는 16.8 ~ 17.0 ppm에서 메탄 탄소는 74.6 ~ 75.0 ppm에서 피크(peak)가 나타난다. 72에서 73 ppm에서 메틸렌 탄소는 도 1에 나타난 바와 같이 두 개의 피크가 보이는데 이는 메틸렌 탄소가 2가 교대배

열구조(diad stereochemistry)를 가지고, 74.6 ~ 75.0 ppm에서 세개의 피크인 메틴 탄소는 3가 교대배열구조를 가진다. 비록 메틸렌 탄소가 72.85 ppm에서 메소(meso)이고 72.62와 72.46ppm에서 라세믹(racemic)구조를 가지는 어택틱 구조(atatic stereochemistry)이더라도 메틴 탄소는 교대 배열 광학 규칙성(Syndiotactic stereochemistry) 구조를 가진다.

<16> C-NMR의 74.6 ~ 75.0 ppm 의 메틴 탄소는 3개의 광학적 입체 규칙성을 가지는데 74.95 ppm의 mm(meso+meso)이고, 74.79 ppm은 mr+rm(meso racemic+meso racemic)이고, 74.62 ppm은 rr(racemic+racemic)인 탄소이다. 일반적으로 염기성 촉매로 제조한 폴리올은 mm과 mr+rm 탄소의 몰 비율이 60 ~ 70 %가 어택틱 입체배열(atatic stereosequence)인 구조를 가진다.

J.Am.Chem.Soc, 78, 1956, (C.C Price)에서는 l-산화프로필렌과 FeCl₃ 촉매로 입체 규칙성을 갖는 폴리머를 만들기도 했지만 광학적 성질을 갖는 산화프로필렌 가격이 비싸고 또한 FeCl₃에 의한 산화프로필렌의 반응률이 낮은 단점이 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<17> 본 발명의 목적은 폴리에테르폴리올을 구성하는 탄소의 공간적 배열이 3가 교대배열(syndiotactic triad)의 광학적 입체 규칙성(stereo chemistry)을 갖는 폴리에테르폴리올과 이를 제조하는 방법을 제공하는데 있다.

<18> 본 발명자들은 일가알콜과 다가알콜을 함께 착물화제로하는 복금속 시안계

착화합물 촉매를 사용하여 일정한 반응조건 하에서 에폭시 화합물을 에폭사이드 중합반응시켜 줌으로서 광학적 입체 규칙성을 갖는 폴리에테르폴리올을 제조할 수 있음을 것을 확인하고 본 발명을 완성하게 되었다.

【발명의 구성】

<19> 본 발명의 목적은 에폭시 고분자 중합에 있어서, 복금속시안계착화합물 촉매를 사용하여 폴리에테르 폴리올의 탄소 중 메틴 탄소의 몰 함량비가 45%이상이고 산화프로필렌 폴리머 반응으로 수미결합(Head-to-tail)이 95%이상인 광학적 입체규칙성(stereochemistry) 탄소를 갖는 폴리에테르 폴리올을 제조하여 폴리우레탄의 인장강도 및 탄성 등의 향상시켜 주는데 있다.

<20> 본 발명자들은 에폭사이드 중합반응으로 폴리옥시에테르폴리올이나 폴리에테르폴리올을 제조하는데 있어서, 불포화 폴리올의 생산량이 낮으며 촉매의 활성시간이 짧고 중합반응후 폴리올로부터 잔류촉매를 제거할 필요가 없는 다음 일반식[I]로 표시되는 폴리올 제조용 복금속시안계착화합물 촉매를 제안한 바 있다. (USP 6,627,575)

<21> $Ma[M'(\text{CN})_6]_b L_c L'_d \dots [I]$

<22> 상기 식에서 M, M'는 금속원소이고 L, L'는 착물화제이고 a,b,c,d는 정수이고, a,b,c,d의 합은 M, M'금속원소의 전자가 값과 같다.

<23> 상기 촉매는 금속염, 금속시안염 및 착물화제를 혼합반응시켜 복금속 시안계

착화합물 촉매를 구성시켜 주는데 있어서, 종래 1종의 착물화제만을 사용한데 비하여 상기촉매는 일가알콜(L)과 다가알콜(L')을 착물화제로 함께 사용하여 일가알콜을 약 5 ~ 80wt%, 다가알콜을 약 0.1 ~ 20 wt%정도 복금속 시안계촉매에 함유되도록 한 것이다.

<24> USP 6,627,575에는 상기 촉매가 불포화 폴리올의 생산량이 낮으며 촉매를 활성화 시켜주는 시간이 짧고 중합반응후 폴리올로부터 잔류촉매를 제거할 필요가 없는 특성에 대하여는 개시(disclosure)하고 있으나 상기 촉매를 사용하여 폴리올을 제조시 그 폴리올이 광학적 입체규칙성을 갖는 특성에 대하여서는 전혀 개시된 바 없다.

<25> 본 발명에서는 일가알콜로서 t-부탄올을 다가알콜로서 폴리테트라하이드로퓨란을 사용하였다.

<26> 본 발명에서 사용한 촉매는 USP 4,477,589, 3,829,505, 5,158,922에서와 같이 과량의 염화아연과 같은 금속 염의 수용액과 포타시움 헥사시아노코발테이트(potassium hexacyanocobaltate)와 같은 금속 시안 염을 tert-부탄올과 같은 착물화제와 혼합하여 제조한다. 이렇게 금속 염과 금속 시안 염의 반응 생성물을 함유하는 촉매 슬러리가 얻어진다. 두번째 단계에서는 첫번째 단계에서 얻어진 촉매 슬러리와 폴리테트라하이드로퓨란 (이하 poly(THF)라 한다)를 섞는다. 세 번째로 poly(THF)를 함유하고 있는 고체 촉매를 여과나 원심분리를 이용하여 촉매 슬러리로부터 분리해 낸다. 분리된 poly(THF)를 함유한 고체 촉매는 유기 착물화제를 함유한 수용액으로 씻어준다. 촉매를 분리한 다음 바로 유기 착물화제를 함유한

수용액과 다시 섞어서 씻어준다. 수용액상에 있는 유기 착물화제의 양은 약 40~70 wt% 범위가 좋다. 씻어주는 용액내의 poly(THF)를 소량(0.1~10 wt%) 첨가하면 촉매의 poly(THF) 양을 증가시킬 수 있어 일반적으로 촉매의 활성을 증가시킬 수 있다. 촉매를 씻고 난 다음 26 in.Hg~30 in.Hg의 진공 하에서 촉매의 무게가 일정하게 유지될 때 까지 40~90 °C 온도 범위에서 건조시킨다. 이 복금속 촉매와 함께 반응기에 분자량이 400 ~ 1000인 폴리에테르 폴리올을 100 ~ 150g 넣고 온도를 80 ~ 130°C 일반적으로 95 ~ 112°C 까지 가열한 후 폴리에테르 폴리올에 잔존하고 있는 미량의 물을 제거하기 위해 진공상태로 물을 1시간에서 3시간까지 탈수한다. 폴리에테르 폴리올에 물이 1000 ppm 이하, 특히 500 ppm이하가 될 때 산화프로필렌을 반응기의 압력이 0.5에서 3 kg중까지 부가한 후 중지한다. 복금속 촉매가 활성화가 되어 반응기의 반응 압력이 진공 상태까지 떨어진 후 다시 산화프로필렌을 반응기의 일정 압력이 유지되도록 다시 부가한다. 산화프로필렌 부가가 완료된 후 잔존의 산화프로필렌 반응이 완결되도록 30분에서 1시간정도 추가 반응을 시킨다. 반응이 종결된 후 생성물에 잔존하는 산화프로필렌을 제거하기 위해 감압하여 제거한다. 폴리올에테르 결합에 있는 탄소중 메탄탄소의 입체규칙성을 분석하기 위해 C-NMR로 74.6 ~ 75.0 ppm의 메탄탄소의 3개 피크(Triad Peak)의 면적을 적분하여 mm/mr/rr의 몰비율 계산하였다.

<27> 여기서 m은 메조(meso), r은 라세믹(racemic)을 나타낸다.

<28> 촉매의 제조

<29>

<촉매 1>

<30>

비이커에 63 g의 염화아연, 231 mL의 증류수, 42 mL의 tert-부탄을 혼합한다. (혼합 용액 1). 두번째 비이커에서 6.3 g의 육시안화코발트염 칼륨[potassium hexacyanocobaltate]을 84 mL의 증류수에 녹인다. (혼합용액 2). 기계식 교반기를 이용하여 교반하면서 50 °C에서 1시간 동안 혼합용액 1에 혼합용액 2를 적가한다. 적가가 끝난 후 10분 동안 반응시킨다. 반응 후 고체는 고속원심분리를 이용하여 분리한다. 이렇게 얻어진 촉매 슬러리에 10 mL의 증류수, 2 mL의 tert-부탄을 및 20 g의 poly(THF) (분자량이 1800)를 혼합한 용액을 가한다. 이 슬러리를의 고체 촉매성분은 고속원심분리를 이용하여 분리한다. 분리된 젖은 촉매 케이크는 60 °C, 30 in.Hg 진공 하에서 일정한 무게가 될 때까지 건조하여 촉매를 제조한다.

<31>

<촉매 2 >

<32>

비이커에 63 g의 염화아연, 231 mL의 증류수, 42 mL의 tert-부탄을 혼합한다. (혼합 용액 1). 두번째 비이커에서 6.3 g의 육시안화코발트염 칼륨[potassium hexacyanocobaltate]을 84 mL의 증류수에 녹인다. (혼합용액 2). 기계식 교반기를 이용하여 교반하면서 50 °C에서 1시간 동안 혼합용액 1에 혼합용액 2를 적가한다. 적가가 끝난 후 10분 동안 반응시킨다. 반응 후 고체는 고속원심분리를 이용하여 분리한다. 이렇게 얻어진 촉매 슬러리에 10 mL의 증류수, 2 mL의 tert-부탄을 및 20 g의 poly(THF)를 혼합한 용액을 가한다. 이 슬러리를의 고체 촉매성분은 고속원

심분리를 이용하여 분리한다. 분리된 젖은 촉매 케이크는 60 °C, 30 in.Hg 진공 하에서 일정한 무게가 될 때까지 건조하여 촉매를 제조한다.

<33> 실시예

<34> <실시예 1>

<35> 1 L 고압반응기에 스타터(starter) 폴리올로서 분자량이 550인 폴리에테르 글리세린을 122 g과 상기 복금속 촉매1을 0.03 g 첨가한다. 이 혼합물을 교반하면서 온도를 112°C로 가열한 후 미량의 물을 감압 제거한다. 진공 상태에서 산화프로필렌 단량체(P0)을 반응기의 압력이 0.5 kg까지 주입한 산화프로필렌 부가를 중한다. 복금속 촉매가 활성이 되어 반응기의 압력이 진공상태까지 감소할 때 반응기 온도를 조절하면서 다시 산화프로필렌을 반응기에 일정 압력을 유지할 수 있도록 592g 을 1g/분으로 반응기에 주입한다. 반응 종결 후 반응기 내에 미 반응한 산화프로필렌 단량체를 제거하기 위해 30분간 112°C에서 진공상태로 유지한다.

<36> 여기에서 얻은 폴리올을 C-NMR 로 분석하여 메틴 탄소의 몰 비율을 확인하고 그 결과를 다음[표 1]에 기재하였다.

<37> <실시예 2>

<38> 1 L 고압반응기에 스타터(starter)를 분자량이 400인 폴리에테르 글리콜을 142g과 복금속 촉매1을 0.03 g 첨가한다 온도가 112°C 까지 가열한다. 이 혼합물을 교반

하면서 온도를 112°C 로 가열한 후 미량의 물을 감압 제거한다. 진공 상태에서 산화프로필렌 단량체(PO)을 반응기의 압력이 0.5 kg까지 주입한 산화프로필렌 부가를 중한다. 복금속 촉매가 활성이 되어 반응기의 압력이 진공상태까지 감소할 때 반응기 온도를 조절하면서 다시 산화프로필렌을 반응기에 일정 압력을 유지할 수 있도록 573g 을 1g/분으로 반응기에 주입한다. 반응 종결 후 반응기 내에 미 반응한 산화프로필렌을 제거하기 위해 30분간 112°C 에서 진공상태로 유지한다.

<39> 이 폴리올을 C-NMR로 분석하여 메틴 탄소의 몰비율을 확인하고 그 결과를 다음[표 1]에 기재하였다.

<40> [표 1]

	반응 조건			Mole %*		
	촉매	관능기	분자량	mm	mr+rm	rr
실시예 1	촉매1	3	3000	19.7	31.0	49.3
실시예 2	촉매1	2	2000	18.2	30.6	51.2

<42> * C-NMR Peak Area % (mm = 74.95, mr+rm = 74.79, rr = 74.62)

<43> <실시예 3>

<44> 1 L 고압반응기에 스타터(starter) 폴리올로서 분자량이 900인 폴리에테르 글리세린을 104 g과 복금속 촉매1를 0.032 g을 첨가한다. 이 혼합물을 교반하면서 온도를 112°C 로 가열한 후 미량의 물을 감압 제거한다. 진공 상태에서 산화프로필렌 단량체(PO)을 반응기의 압력이 0.5 kg까지 주입한 산화프로필렌 부가를 중한다.

복금속 촉매가 활성이 되어 반응기의 압력이 진공상태까지 감소할 때 반응기 온도를 조절하면서 다시 산화프로필렌을 반응기에 일정 압력을 유지할 수 있도록 608g 을 1g/분으로 반응기에 주입한다. 반응 종결 후 반응기 내에 미 반응한 산화프로필렌을 제거하기 위해 30분간 112°C에서 진공상태로 유지한다. 이 폴리올을 C-NMR로 분석하여 메틴탄소의 몰 비율을 확인하고 그 결과를 다음 [표 2]에 기재하였다.

<45>

<실시예 4>

<46>

1 L 고압반응기에 스타터(starter)를 분자량이 400인 폴리에테르 글리콜을 71g과 복금속 촉매1를 0.03 g을 첨가한다후 온도가 112°C 까지 가열한다. 이 혼합물을 교반하면서 온도를 112°C로 가열한 후 미량의 물을 감압 제거한다. 진공 상태에서 산화프로필렌 단량체(PO)을 반응기의 압력이 0.5 kg까지 주입한 산화프로필렌 부가를 중한다. 복금속 촉매가 활성이 되어 반응기의 압력이 진공상태까지 감소할 때 반응기 온도를 조절하면서 다시 산화프로필렌을 반응기에 일정 압력을 유지할 수 있도록 643g 을 1g/분으로 반응기에 주입한다. 반응 종결 후 반응기 내에 미 반응한 산화프로필렌을 제거하기 위해 30분간 112°C에서 진공상태로 유지한다. 이 폴리올을 C-NMR로 메틴 탄소의 몰 비율을 분석하여 다음 [표 2]에 기재하였다.

<47>

[표 2]

<48>

	반응 조건			Mole %*		
	촉매	관능기	분자량	mm	mr+rm	rr
실시예 3	촉매1	3	6000	19.5	30.8	49.7
실시예 4	촉매1	2	4000	18.8	31.2	50.0

<49>

<실시예 5>

<50>

1 L 고압반응기에 스타터(starter)를 분자량이 600인 폴리프로필렌 솔비톨을 140g과 복금속 촉매1를 0.03g을 첨가한다후 온도가 112°C 까지 가열한다. 이 혼합물을 교반하면서 온도를 112°C로 가열한 후 미량의 물을 감압 제거한다. 진공 상태에서 산화프로필렌 단량체(P0)을 반응기의 압력이 0.5kg까지 주입한 산화프로필렌 부가를 중한다. 복금속 촉매가 활성이 되어 반응기의 압력이 진공상태까지 감소할 때 반응기 온도를 조절하면서 다시 산화프로필렌을 반응기에 일정 압력을 유지할 수 있도록 574g 을 1g/분으로 반응기에 주입한다. 반응 종결 후 반응기 내에 미 반응한 산화프로필렌을 제거하기 위해 30분간 112°C에서 진공상태로 유지한다. 이 폴리올을 C-NMR로 하여 메틴 탄소의 몰 비율을 분석하여 다음 [표 3]에 기재하였다.

<51>

<실시예 6>

<52>

실시예 5에서 스타터(starter)를 분자량이 2400인 폴리프로필렌 솔비톨을 140g과 복금속 촉매1를 0.03g 넣은 후 산화프로필렌을 574g을 부가하여 폴리올을 제조한다. 이 폴리올을 C-NMR로 메틴 탄소의 몰 비율을 분석하여 다음 [표 3]에 기재하였다.

<53>

[표 3]

<54>

	반응 조건		Mole %*		
	관등기	분자량	mm	mr+rm	rr
실시예 5	6	3000	20.2	31.0	48.8
실시예 6	8	3000	19.4	30.6	50.0

<55>

<실시예 7>

<56>

1 L 고압반응기에 스타터(starter) 폴리올로서 분자량이 550인 폴리에테르 글리세린을 128 g과 복금속 촉매2를 0.03 g을 첨가한다. 이 혼합물을 교반하면서 온도를 112°C로 가열한 후 감압상태로 물을 제거한다. 진공 상태에서 산화프로필렌 단량체(PO)을 반응기의 압력이 0.5 kg까지 주입한 산화프로필렌 부가를 중한다. 복금속 촉매가 활성이 되어 반응기의 압력이 진공상태까지 감소할 때 반응기 온도를 조절하면서 다시 산화프로필렌을 반응기에 일정 압력을 유지할 수 있도록 586g 을 1g/분으로 반응기에 주입한다. 반응 종결 후 반응기 내에 미 반응한 산화프로필렌을 제거하기 위해 30분간 112°C에서 진공상태로 유지한다. 이 폴리올을 C-NMR로 메탄 탄소의 몰 비율을 분석하여 다음 [표 4] 기재하였다.

<57>

<실시예 8>

<58>

1 L 고압반응기에 스타터(starter)를 분자량이 400인 폴리에테르 글리콜을 142g과 복금속 촉매2를 0.03 g을 첨가한다 온도가 112°C까지 가열한다. 이 혼합물을 교반하면서 온도를 112°C로 가열한 후 미량의 물을 감압 제거한다. 진공 상태에서 산화

프로필렌 단량체(PO)을 반응기의 압력이 0.5 kg까지 주입한 산화프로필렌 부가를 중한다. 복금속 촉매가 활성이 되어 반응기의 압력이 진공상태까지 감소할 때 반응기 온도를 조절하면서 다시 산화프로필렌을 반응기에 일정 압력을 유지할 수 있도록 573g 을 1g/분으로 반응기에 주입한다. 반응 종결 후 반응기 내에 미 반응한 산화프로필렌을 제거하기 위해 30분간 112°C에서 진공상태로 유지한다. 이 폴리올을 C-NMR 로 분석하여 메틴 탄소의 몰 비율을 확인하고 그 결과를 다음 [표 4]에 기재하였다.

<59>

[표 4]

<60>

	반응조건		Mole %*		
	촉매	관능기	mm	mr+rm	rr
실시예 7	촉매2	3	25.9	29.3	44.8
실시예 8	촉매2	2	26.7	30.5	42.8

<61>

<비교 예 1>

<62>

1 L 고압반응기에 스타터(starter) 폴리올로서 분자량이 550인 폴리에테르 글리세린을 128 g과 98% KOH 촉매를 0.52 g을 첨가한다. 이 혼합물을 교반하면서 온도를 112°C로 가열한 후 감압상태로 물을 제거한다. 진공 상태에서 산화프로필렌 단량체(PO)을 반응기의 압력이 0.5 kg까지 주입한 산화프로필렌 부가를 중한다. 복금속 촉매가 활성이 되어 반응기의 압력이 진공상태까지 감소할 때 반응기 온도를 조절하면서 다시 산화프로필렌을 반응기에 일정 압력을 유지할 수 있도록 586g 을 1g/분으로 반응기에 주입한다. 반응 종결 후 반응기 내에 미 반응한 산화프로필

렌을 제거하기 위해 30분간 112°C에서 진공상태로 유지한다.

<63> 여기에서 얻은 폴리올을 C-NMR로 분석하여 메틴 탄소의 몰비율을 확인하고 그 결과를 다음 [표 5]에 기재하였다.

<64> <비교예 2>

<65> 1 L 고압반응기에 스타터(starter)를 분자량이 400인 폴리에테르 글리콜을 142g과 98% KOH 촉매를 0.52 g을 첨가한다 온도가 112 ?? 까지 가열한다. 이 혼합물을 교반하면서 온도를 112°C로 가열한 후 미량의 물을 감압 제거한다. 진공 상태에서 산화프로필렌 단량체(PO)을 반응기의 압력이 0.5 kg까지 주입한 산화프로필렌 부가를 중한다. 복금속 촉매가 활성이 되어 반응기의 압력이 진공상태까지 감소할 때 반응기 온도를 조절하면서 다시 산화프로필렌을 반응기에 일정 압력을 유지할 수 있도록 573g 을 1g/분으로 반응기에 주입한다. 반응 종결 후 반응기 내에 미 반응한 산화프로필렌을 제거하기 위해 30분간 112°C에서 진공상태로 유지한다.

<66> 여기에서 얻은 폴리올을 C-NMR로 분석하여 메틴 탄소의 몰비율을 확인하고 그 결과를 다음 [표 5]에 기재하였다.

<67> [표 5]

	반응기		Mole %*		
	촉매2	분자량	mm	mr+rm	rr
비교예 1	KOH	3	27.2	38.8	34.0
비교예 2	KOH	2	28.5	39.2	32.3

<68> * C-NMR Peak Area % (mm = 74.95, mr+rm = 74.79, rr = 74.62)

<70> <비교예 3>

<71> 일반적인 폴리올과 광학적 이성질체 성질을 갖는 폴리올의 폴리우레탄 특성을 평가를 톨루엔이아민과 촉매등을 반응시켜 밀도 17, 27kg/m³ 의 폴리우레탄 폼을 제조하였다.

<72> 다음 [표 6]은 실시 예1의 방법으로 제조된 폴리올과 비교 예1의 방법으로 제조된 폴리올을 사용하여 동일한 조건으로 폴리우레탄폼제조용 조성물을 제조하고 이 조성물로 폴리우레탄 폼을 제조하여 양자 폴리우레탄 폼의 물성을 측정하고 그 결과를 나타낸 것이다.

<73>

[표 6]

<74>

	폴리올	실시 예 1	비교 예 1	실시 예 1	비교 예 1
		70	70	100	100
폴리우레탄 폼 제조용 조성물 의 조성(kg)	폴리머 폴리올(POP) 물	30 4.8	30 4.8	- 3.7	- 3.7
	트리에탄올 아민	0.11	0.11	0.14	0.14
	실리콘 정포제	1.3	1.3	1.2	1.2
	옥틸산 주석(stannous octoate)	0.28	0.28	0.26	0.26
	메틸렌 클로라이드	8	8	-	-
	이소시아네이트(TDI-80)	61.38	61.38	53.34	53.34
	밀도(kg/m ³)	17.6	17.5	27.5	27.5
	25%압축강도(25%1LD)(kg/314cm ²)	16.0	15.4	25.4	24.4
폴리우레탄 폼의 물성	65%압축강도(65%1LD)(kg/314cm ²)	31.2	30.6	49.5	47.7
	이열강도(kg/cm ²)	0.44	0.42	0.42	0.41
	인장강도(kg/cm ²)	0.82	0.79	0.81	0.80
	연신율(%)	92	90	70	71
	공기연행성(ft ³ /min)	3.31	3.2	1.65	1.61
	복원율(Resilience)(%)	34	33	41	41

<75>

본 발명 실시 예 1의 폴리올을 사용하여 제조된 폴리우레탄 폼이 비교 예 1의 폴리올을 사용하여 제조된 폴리우레탄 폼에 비하여 압축강도, 인장강도, 연신율 등

거의 모든 물성에서 우수한 특성을 나타냈다.

【발명의 효과】

<76> 본 발명의 광학적 입체규칙성을 갖는 폴리에테르폴리올로 폴리우레탄을 제조하면 입체 불규칙성을 갖는 폴리에테르 폴리올로 제조된 폴리우레탄에 비하여 인장강도, 탄성, 연신율 등 폴리우레탄의 물성이 우수한 효과가 있다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

폴리우레탄 제조용 폴리에테르폴리올에 있어서, 폴리에테르폴리올을 구성하는 탄소의 광학적 입체규칙성(stereochemistry)이 3가 교대배열(syndiotactic triad) 특성을 갖는 폴리에테르폴리올.

【청구항 2】

제 1항에 있어서, 폴리에테르폴리올중의 에테르 결합 메틴(methine)탄소의 광학적 입체규칙성이 3가 교대배열 특성을 갖는 폴리에테르폴리올.

【청구항 3】

제 1항에 있어서, 에테르결합 탄소배열의 90%이상이 수미맞춤배열(Head-to-tail sequence)을 하는 폴리에테르폴리올.

【청구항 4】

제 1항에 있어서, 관능기가 2~8이고 분자량 범위가 1,000~12,000이고 관능기의 몰함유량이 5%이하인 폴리에테르폴리올.

【청구항 5】

제 2항에 있어서, C-NMR 74.5~75.0ppm에서 메틴탄소의 3가 교대배열비율이

45 mol% 이상을 나타내는 폴리에테르폴리올.

【청구항 6】

에폭시 화합물로부터 복금속시안계 촉매를 사용하여 폴리에테르폴리올을 제조하는 방법에 있어서, 다음 일반식[I]로 표시되는 복금속 시안계 친화합물 촉매를 사용하여 청구항 제1항에 기재된 폴리에테르폴리올을 제조하는 방법.



상기 식에서, M은 Zn이고, M'는 Co(III)이고 L은 t-부탄올이고, L'는 폴리테트라하이드로퓨란이고, a,b,c,d는 정수이고, a,b,c,d의 합은 M, M'금속원소의 전자가 같고 같다.

【청구항 7】

제 6항에 있어서, 에폭시 화합물이 산화프로필렌인 폴리에테르 폴리올을 제조하는 방법.

【도면】

【도 1】

